

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11012211 A**(43) Date of publication of application: **19 . 01 . 99**

(51) Int. Cl.

C07C 39/04
C07C 37/08
C07C 39/00
// C07B 61/00

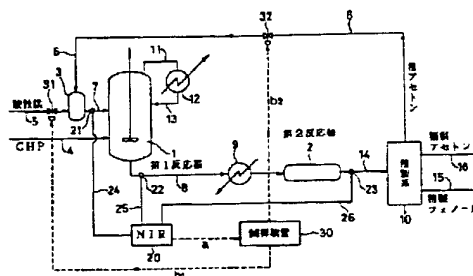
(21) Application number: **09170217**(22) Date of filing: **26 . 06 . 97**(71) Applicant: **MITSUI CHEM INC**(72) Inventor: **YASAKA NAOTO**
TAKEDA TOKUYUKI(54) **PRODUCTION OF PHENOL COMPOUNDS AND
DEVICE THEREFOR**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a phenol compound, enabling to stably obtain the phenol compound in a high yield by including a process for cleaving an aromatic hydroperoxide, and to provide a device for producing the same.

SOLUTION: This method for producing a phenol compound contains an acid cleavage process for bringing an aromatic hydroperoxide into contact with an acid catalyst in reactors 1, 2 to produce the phenol compound. Therein, the improvements comprise calculating the concentration of the aromatic hydroperoxide left in the reaction product in at least one of the acid cleavage reactors 1, 2 constituting the acid cleavage process from an absorbance in a near IR light region of 800-2,500 nm with a near infrared light analyzer 20 and subsequently controlling the reaction conditions of the acid cleavage process with a controller 30 on the basis of the measured concentration so as to maintain the concentration of the aromatic hydroperoxide left in the reaction product within a prescribed range.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12211

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 7 C 39/04
37/08
39/00
// C 0 7 B 61/00

識別記号
3 0 0

F I
C 0 7 C 39/04
37/08
39/00
C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-170217

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月26日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 八坂 直登

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 武田 徳幸

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

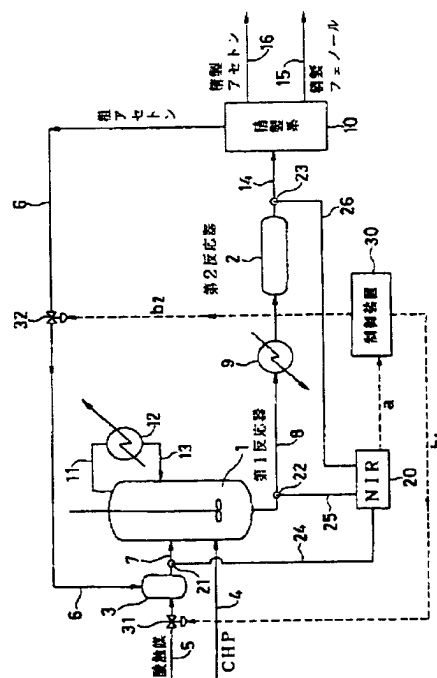
(74) 代理人 弁理士 柳原 成

(54) 【発明の名称】 フェノール類の製造方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 芳香族ヒドロパーオキシドの開裂反応工程において、フェノール類を安定して高収率で得られる方法および装置を提供すること。

【解決手段】 反応器1、2で芳香族ヒドロパーオキシドを酸触媒と接触させてフェノール類を生成させる酸開裂工程を含むフェノール類の製造方法において、酸開裂工程を構成する酸開裂反応器1、2の少なくとも一つの反応器の反応生成物中の残留芳香族ヒドロパーオキシド濃度を、近赤外分析計20により800~2500nmの近赤外線領域の吸光度から算出し、測定された濃度に基づいて、制御装置30により反応生成物中の残留芳香族ヒドロパーオキシド濃度が所定の範囲に維持するように酸開裂工程の反応条件を制御することを特徴とするフェノール類の製造方法および該方法に使用される装置が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】芳香族ハイドロパーオキシドを酸触媒と接触させてフェノール類を生成させる酸開裂工程を含むフェノール類の製造方法において、

酸開裂工程を構成する酸開裂反応器の少なくとも一つの反応器の反応生成物中の残留芳香族ハイドロパーオキシド濃度を 800～2500 nm の近赤外線領域の吸光度から算出し、

測定された濃度に基づいて、反応生成物中の残留芳香族ハイドロパーオキシド濃度が所定の範囲に維持するように酸開裂工程の反応条件を制御することを特徴とするフェノール類の製造方法。

【請求項 2】酸触媒をアセトンに溶解した溶液として酸開裂工程に供給し、

酸開裂工程を構成する酸開裂反応器の少なくとも一つの反応器の反応生成物中の酸触媒濃度、または酸開裂工程に供給される触媒溶液の触媒濃度を 800～2500 nm の近赤外線領域の吸光度から算出し、

測定された濃度に基づいて、反応生成物中の酸触媒濃度を所定の範囲に維持するように酸開裂工程の反応条件を制御する請求項 1 記載のフェノール類の製造方法。

【請求項 3】酸触媒をアセトンに溶解した溶液として酸開裂工程に供給し、

酸開裂工程を構成する酸開裂反応器の少なくとも一つの反応器の反応生成物中の水分濃度、または酸開裂工程に供給される触媒溶液の水分濃度を 800～2500 nm の近赤外線領域の吸光度から算出し、

測定された濃度に基づいて、反応生成物中の水分濃度を所定の範囲に維持するように酸開裂工程の反応条件を制御する請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】芳香族ハイドロパーオキシドが、クメンハイドロパーオキシド、サイメンハイドロパーオキシド、またはビス（ハイドロパーオキシソプロピル）ベンゼンである請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のフェノール類の製造方法。

【請求項 5】酸触媒が硫酸、弗酸、ホウ弗化水素酸、またはリンタングステン酸である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のフェノール類の製造方法。

【請求項 6】制御する酸開裂工程の反応条件が、反応温度、酸触媒を溶解したアセトン溶液中の酸触媒濃度、酸触媒のアセトン溶液中の水分濃度、反応時間および酸開裂反応器内のアセトン濃度である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のフェノール類の製造方法。

【請求項 7】芳香族ハイドロパーオキシドを酸触媒を溶解したアセトン溶液と酸開裂反応器内で接触させてフェノール類を生成させる酸開裂工程を含むフェノール類の製造方法において、

上記酸開裂反応器の出口の芳香族ハイドロパーオキシド類濃度ならびに上記アセトン溶液中の無機酸および水分濃度を、800～2500 nm の近赤外線波長域の吸

光度を測定可能な近赤外線分析計により定量し、

測定濃度が変動したときに供給アセトン中の無機酸濃度を調節して、芳香族ハイドロパーオキシド類濃度を一定範囲内に制御することを特徴とするフェノール類の製造方法。

【請求項 8】芳香族ハイドロパーオキシドを酸触媒と酸開裂反応器内で接触させてフェノール類を生成させる酸開裂工程を含むフェノール類の製造方法において、上記酸開裂反応器出口の芳香族ハイドロパーオキシド類濃度を、近赤外線波長域の吸光度が測定可能な近赤外線分析計により定量し、

測定濃度が変動したときに反応温度を調節して、芳香族ハイドロパーオキシド類濃度を一定範囲内に制御することを特徴とするフェノール類の製造方法。

【請求項 9】芳香族ハイドロパーオキシドを酸触媒と接触させて酸開裂によりフェノール類を生成させる反応器と、

反応器に芳香族ハイドロパーオキシドを供給するラインと、

反応器に酸触媒溶液を供給するラインと、

反応器からフェノールを取り出すラインと、

反応器の反応液中の芳香族ハイドロパーオキシド含量、触媒含量、および水分含量の少なくとも 1 項目を 800～2500 nm の近赤外線領域での吸光度により定量する近赤外線分析計と、

近赤外線分析計の定量値が所定範囲を維持するように反応器における反応条件を制御する制御装置とを備えていることを特徴とするフェノール類の製造装置。

【請求項 10】芳香族ハイドロパーオキシドを酸触媒と接触させて酸開裂によりフェノール類を生成させる第 1 反応器と、

第 1 反応器に芳香族ハイドロパーオキシドを供給するラインと、

第 1 反応器に触媒調製槽から酸触媒を溶解した溶液を供給するラインと、

第 1 反応器の反応生成物中の残留芳香族ハイドロパーオキシドを分解する第 2 反応器と、

第 1 反応器の出口、第 2 反応器の出口、触媒調製槽および触媒を溶解した溶液の供給ラインの少なくとも一箇所

における試料中の芳香族ハイドロパーオキシド含量、触媒含量および水分含量の少なくとも 1 項目を 800～2500 nm の近赤外線領域での吸光度により定量する近赤外線分析計と、

近赤外線分析計による定量値と予め設定された値との差を演算処理して上記酸開裂反応の反応条件を変更する制御装置とを備えていることを特徴とするフェノール類の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族ハイドロパ

一オキシドを酸触媒と接触させてフェノール類を生成させる酸開裂工程を含むフェノール類の製造方法、詳しくは、上記酸開裂工程により連続的にフェノール類を製造するためのフェノール類の製造方法に関する。さらに本発明は、該フェノール類の製造方法を行うに当たって用いられる装置にも関する。

【0002】

【従来の技術】フェノール類の製造は、イソプロピルベンゼン類を出発原料とする方法が一般的である。この方法は、イソプロピルベンゼン類を芳香族ヒドロパーオキシドに酸化する工程と、芳香族ヒドロパーオキシドをフェノール類とアセトンに開裂する工程、および反応生成物をフェノール類、アセトンに蒸留分離する工程を含む。

【0003】例えば、フェノールをクメンから製造する方法は、周知の如く、下記の工程から構成されている。即ち、純クメンを空気酸化して、例えばクメンヒドロパーオキシド（CHP）濃度 20～40 重量%の混合溶液を得た後、蒸留によりクメンを分離して CHP 濃度 60～90 重量%程度に濃縮する。この濃縮 CHP は、3～9 重量%程度のジメチルフェニルカルビノールと、0.4～1.2 重量%程度のアセトフェノンと、5～35 重量%程度のクメンとを含有している。

【0004】濃縮 CHP は、硫酸触媒を用いた酸開裂反応工程に付され、フェノールとアセトンが生成する。このとき、上記ジメチルフェニルカルビノールの脱水反応によりイソプロピルベンゼン（ α -メチルスチレン）が副生する。生成したフェノールおよびアセトンは精製されて、工業製品となる。また副生 α -メチルスチレンは、水素化反応によりクメンとし、酸化原料として使用される。上記酸開裂反応工程でのフェノール収率の低下は、主として、未開裂 CHP の残留、ジクミルパーオキシド（DCP）の副生、 α -メチルスチレンのダイマー化等による。

【0005】上記未開裂 CHP の残留量および DCP の副生量は、酸開裂工程の反応条件が緩やかなときに多くなり、一方 α -メチルスチレンのダイマー化量は酸開裂反応を促進させる反応条件のときに多くなる。従って、フェノールの収率を最大とするには、適当な反応条件で反応を行う必要がある。そのときの酸開裂工程の反応生成物中の CHP 濃度は、原料として使用する濃縮 CHP の濃度、酸触媒の種類、濃度、反応時間、その他の条件に依存するが、これらの条件が決まれば、ある濃度範囲内に収まる。

【0006】従来から、上記酸開裂工程で安定して高収率でフェノールを得るために、上記酸開裂工程の反応生成液中の残留 CHP 濃度を測定し、その測定値に基づき残留 CHP 濃度を条件の所定の範囲内とするように上記酸開裂工程の反応条件を制御することが行われている。しかしながら、CHP 濃度測定には、通常かなりの時間

を必要とするので、CHP 濃度変動時に迅速な対応ができない。

【0007】例えば、反応生成液中の芳香族ヒドロパーオキシド濃度を直接分析する方法として、特開昭 61-241663 号公報には、ヨウ化アルカリ金属化合物を用いてヒドロパーオキシド類を還元し、その際に遊離するヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液により滴定する方法が記載されているが、この方法は CHP 濃度測定に時間がかかり、対応に遅れが生じる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、芳香族ヒドロパーオキシドの開裂反応工程において、フェノール類を安定して高収率で得られる方法およびこの方法に使用される装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のフェノール類の製造方法および装置である。

(1) 芳香族ヒドロパーオキシドを酸触媒と接触させてフェノール類を生成させる酸開裂工程を含むフェノール類の製造方法において、酸開裂工程を構成する酸開裂反応器の少なくとも一つの反応器の反応生成物中の残留芳香族ヒドロパーオキシド濃度を 800～2500 nm の近赤外線領域の吸光度から算出し、測定された濃度に基づいて、反応生成物中の残留芳香族ヒドロパーオキシド濃度が所定の範囲に維持するように酸開裂工程の反応条件を制御することを特徴とするフェノール類の製造方法。

(2) 酸触媒をアセトンに溶解した溶液として酸開裂工程に供給し、酸開裂工程を構成する酸開裂反応器の少なくとも一つの反応器の反応生成物中の酸触媒濃度、または酸開裂工程に供給される触媒溶液の触媒濃度を 800～2500 nm の近赤外線領域の吸光度から算出し、測定された濃度に基づいて、反応生成物中の酸触媒濃度を所定の範囲に維持するように酸開裂工程の反応条件を制御する上記 (1) 記載のフェノール類の製造方法。

(3) 酸触媒をアセトンに溶解した溶液として酸開裂工程に供給し、酸開裂工程を構成する酸開裂反応器の少なくとも一つの反応器の反応生成物中の水分濃度、または酸開裂工程に供給される触媒溶液の水分濃度を 800～2500 nm の近赤外線領域の吸光度から算出し、測定された濃度に基づいて、反応生成物中の水分濃度を所定の範囲に維持するように酸開裂工程の反応条件を制御する上記 (1) または (2) 記載の製造方法。

(4) 芳香族ヒドロパーオキシドが、クメンヒドロパーオキシド、サイメンヒドロパーオキシド、またはビス（ヒドロパーオキシイソプロピル）ベンゼンである上記 (1) ないし (3) のいずれかに記載のフェノール類の製造方法。

(5) 酸触媒が硫酸、弗酸、ホウ弗化水素酸、またはリンタンングステン酸である上記 (1) ないし (4) のい

ずれかに記載のフェノール類の製造方法。

(6) 制御する酸開裂工程の反応条件が、反応温度、酸触媒を溶解したアセトン溶液中の酸触媒濃度、酸触媒のアセトン溶液中の水分濃度、反応時間および酸開裂反応器内のアセトン濃度である上記(1)ないし(5)のいずれかに記載のフェノール類の製造方法。

(7) 芳香族ヒドロパーオキシドを酸触媒を溶解したアセトン溶液と酸開裂反応器内で接触させてフェノール類を生成させる酸開裂工程を含むフェノール類の製造方法において、上記酸開裂反応器の出口の芳香族ヒドロパーオキシド類濃度ならびに上記アセトン溶液中の無機酸および水分濃度を、800~2500nmの近赤外線波長域の吸光度を測定可能な近赤外線分析計により定量し、測定濃度が変動したときに供給アセトン中の無機酸濃度を調節して、芳香族ヒドロパーオキシド類濃度を一定範囲内に制御することを特徴とするフェノール類の製造方法。

(8) 芳香族ヒドロパーオキシドを酸触媒と酸開裂反応器内で接触させてフェノール類を生成させる酸開裂工程を含むフェノール類の製造方法において、上記酸開裂反応器出口の芳香族ヒドロパーオキシド類濃度を、近赤外線波長域の吸光度が測定可能な近赤外線分析計により定量し、測定濃度が変動したときに反応温度を調節して、芳香族ヒドロパーオキシド類濃度を一定範囲内に制御することを特徴とするフェノール類の製造方法。

(9) 芳香族ヒドロパーオキシドを酸触媒と接触させて酸開裂によりフェノール類を生成させる反応器と、反応器に芳香族ヒドロパーオキシドを供給するラインと、反応器に酸触媒溶液を供給するラインと、反応器からフェノールを取り出すラインと、反応器の反応液中の芳香族ヒドロパーオキシド含量、触媒含量、および水分含量の少なくとも1項目を800~2500nmの近赤外線領域での吸光度により定量する近赤外線分析計と、近赤外線分析計の定量値が所定範囲を維持するように反応器における反応条件を制御する制御装置とを備えていることを特徴とするフェノール類の製造装置。

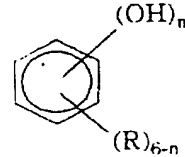
(10) 芳香族ヒドロパーオキシドを酸触媒と接触させて酸開裂によりフェノール類を生成させる第1反応器と、第1反応器に芳香族ヒドロパーオキシドを供給するラインと、第1反応器に触媒調製槽から酸触媒を溶解した溶液を供給するラインと、第1反応器の反応生成物中の残留芳香族ヒドロパーオキシドを分解する第2反応器と、第1反応器の出口、第2反応器の出口、触媒調製槽および触媒を溶解した溶液の供給ラインの少なくとも一箇所における試料中の芳香族ヒドロパーオキシド含量、触媒含量および水分含量の少なくとも1項目を800~2500nmの近赤外線領域での吸光度により定量する近赤外線分析計と、近赤外線分析計による定量値と予め設定された値との差を演算処理して上記

酸開裂反応の反応条件を変更する制御装置とを備えていることを特徴とするフェノール類の製造装置。

【0010】本発明において、製造の対象となるフェノール類は、芳香族ヒドロパーオキシドの酸開裂工程により生成させることが可能なフェノールおよびその誘導体であって、次の(1)式で表される化合物が対象となる。

【0011】

【化1】



(1)

(式中、Rは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲン原子を、nは、1、2または3を示す。)

【0012】本発明において使用する芳香族ヒドロパーオキシドとしては、上記フェノール類に対応するヒドロパーオキシドを使用することができる。例えばクメンヒドロパーオキシド、サイメンヒドロパーオキシド、およびビス(ヒドロパーオキシソプロピル)ベンゼンを挙げることができ、各々からフェノール、m、p-クレゾール、m、p-ジヒドロキシベンゼンを、酸開裂反応により得ることができる。また、使用できる酸触媒としては、硫酸、弗酸、ホウ弗化水素酸、およびリンタングステン酸を挙げることができる。

【0013】本発明では前述の製造装置を用い、前述の製造方法によりフェノール類を製造する。本発明においてフェノール類製造のために用いる反応器は、芳香族ヒドロパーオキシドを酸触媒と接触させて酸開裂によりフェノール類を生成させる反応器であればよいが、この場合芳香族ヒドロパーオキシドを酸触媒と接触させて酸開裂によりフェノール類を生成させる第1反応器と、第1反応器の反応生成物中の残留芳香族ヒドロパーオキシドを分解する第2反応器とにより2段階に分けて反応させるものが好ましい。

【0014】近赤外線分析計は、反応器の反応液中の芳香族ヒドロパーオキシド含量、触媒含量、および水分含量を800~2500nmの近赤外線領域での吸光度により定量するように設けられるが、2段階反応の場合は第1反応器の出口、第2反応器の出口、触媒調製槽および触媒を溶解した溶液の供給ラインの少なくとも一箇所に分析計のプロブを設置して分析するように構成するのが好ましい。

【0015】制御装置は、近赤外線分析計の定量値が所定範囲を維持するように反応器における反応条件を制御するように構成されるが、この場合近赤外線分析計による定量値と予め設定された値との差を演算処理して上記

酸開裂反応の反応条件を変更するように構成するのが好ましい。

【0016】以下、クメンハイドロパーオキシドからフェノールを得る態様について主に説明するが、以下の説明は他の芳香族ハイドロパーオキシドからフェノール類を得るときにも適用することができるし、あるいは若干変更して適用することができる。

【0017】図1に、クメンハイドロパーオキシドから酸開裂反応によりフェノールおよびアセトンを生ずる工程の概略がフローシートとして示されている。図1において、1は第1酸開裂反応器、2は第2酸開裂反応器であって、2段階に分けてフェノールの生成を行なうように構成されている。第1酸開裂反応器1は、原料である芳香族ハイドロパーオキシドを酸触媒と接触させて酸開裂によりフェノール類を生成させるようにされている。第1酸開裂反応器1での生成物は、熱交換器9にて温度を上げた後、第2酸開裂反応器2へ供給するように構成されている。第2酸開裂反応器2は、第1酸開裂反応器1の反応生成物中の残留芳香族ハイドロパーオキシドを分解するようにされている。10は、精製系、20は近赤外線分析計、30は制御装置である。

【0018】図1におけるフェノール類の製造方法について説明すると、まず原料である濃縮CHPは、ライン4から第1酸開裂反応器1へ供給され、アセトンによって希釈された酸触媒である硫酸は、触媒調製槽3よりライン7を経て第1酸開裂反応器1へ供給される。触媒調製槽3には、硫酸およびアセトンが各々ライン5およびライン6から供給され、触媒調製槽3で硫酸がアセトンにより希釈される。第1酸開裂反応器1は、完全混合型反応槽であり、滞留時間10～30分間とし、反応温度70～80℃程度として、CHPをフェノールとアセトンに開裂する。酸開裂反応は発熱反応であるので、生成したアセトンを主成分とする蒸気を第1酸開裂反応器1の上部付近よりライン11を経て抜き出し、熱交換器12により冷却液化して、液化したアセトンを、ライン13から第1酸開裂反応器1へ循環することにより除熱が行われる。第1酸開裂反応器1は、通常常圧ないし減圧で運転される。

【0019】第1酸開裂反応器1の反応生成物は、直接精製系10へ導入して精製フェノールおよび精製アセトンを取得してもよいが、より高温で運転される第2酸開裂反応器2へ導入する、いわゆる2段階方式を採用することが好ましい。この場合、第1酸開裂反応器1からの反応生成物は、ライン8を経由して熱交換器9で加熱され、好ましくはプラグフロー性を有する管型の第2酸開裂反応器2に導入され、そこで約90～110℃の温度、且つ5～15分間の滞留時間で、第1酸開裂反応器1の反応生成物中の残留CHPおよび副生DCPを開裂させる。

【0020】酸開裂反応を2段に分けて行う利点は、下

記の通りである。即ち、第1酸開裂反応器1において穏やかな条件で酸開裂反応を行うことにより残留CHP量は若干多くなるが、 α -メチルスチレンのオリゴマー化量は少ない。そしてプラグフロー性を有する第2酸開裂反応器2で高温下、短時間、酸開裂反応を行うことにより、残留CHP量および副生DCPが減少し、一方 α -メチルスチレンのオリゴマー化の反応は、プラグフロー性を有する反応器を使用することにより、あまり進行しない。従って、全体として残留CHPおよび副生DCP量は少なく、且つ α -メチルスチレンのオリゴマー化量も少ないので、フェノール収率は向上する。

【0021】第2酸開裂反応器2からの反応生成物は、ライン14から酸触媒の中和工程を含んだ精製系10に導入されて精製され、ライン15から精製フェノール、およびライン16から精製アセトンが得られる。精製系10にて得られる粗アセトンの一部が、ライン6から触媒調製槽3に循環される。粗アセトンは水分を0.4～3重量%程度含有している。水分含量がこれ以上に少なく精製された粗アセトンの使用は、経済的でない。また、水分含量が3重量%以下であると、酸触媒の活性を低下させず好ましい。触媒調製槽3では、通常98重量%の濃硫酸が0.05～1.5重量%となるように粗アセトンで希釈される。

【0022】以上のフローに従うCHPの酸開裂工程は、原料である濃縮CHPのCHP濃度が約80重量%であって、フェノール収率を高くしようと意図するとき、第1酸開裂反応器1の反応生成物中には、CHPが0.5～2重量%、ジクミルパーオキシド(DCP)が2～6重量%、硫酸が150～500ppm、水分が0.5～2重量%の濃度で各々存在するように、また、第2酸開裂反応器2の反応生成物中には、CHPが0.01～0.03重量%、ジクミルパーオキシドが0.1～0.4重量%、硫酸が150～500ppm、水分が0.5～2重量%の濃度で各々存在するように反応条件が選択される。なお、酸開裂反応を一つの酸開裂反応器のみで行うときは、反応生成物中のCHPが0.01～0.03重量%、ジクミルパーオキシドが0.3～0.8重量%、硫酸が1500～3000ppm、水分が0.5～2重量%の濃度で各々存在するように反応条件が選択される。

【0023】本発明においては、CHPの酸開裂工程を構成する上記第1酸開裂反応器1および第2酸開裂反応器2のうち少なくとも第1酸開裂反応器1の反応生成物中の残留CHP、副生DCP濃度を800～2500nmの近赤外線領域の吸光度から算出し、算出された濃度に基づき酸開裂工程の反応条件を制御して、上記反応生成物中の残留CHP濃度、副生DCP濃度を所定の範囲に維持する操作が行われる。

【0024】加えて、好ましくは、上記酸開裂反応器の少なくとも一つの反応器の反応生成物中の酸触媒濃度

(硫酸濃度)または触媒調製槽3の触媒濃度を800~2500nmの近赤外線領域の吸光度から算出し、算出された濃度に基づき酸開裂工程の反応条件を制御して、該反応生成物中の酸触媒濃度を所定の範囲に維持する操作が行われる。この操作を上記操作と併用することにより、上記二つの反応器の反応生成物中のCHP濃度、DCP濃度を一層安定して所定の範囲に維持することができる。

【0025】また、さらに加えて、好ましくは、上記酸開裂反応器の少なくとも一つの反応器の反応生成物中の水分濃度をまたは触媒調製槽3の触媒溶液中の水分濃度を800~2500nmの近赤外線領域の吸光度から算出し、算出された濃度に基づき酸開裂工程の反応条件を制御して、該工程の触媒活性を維持する操作が行われる。この操作を上記の操作と併用することにより、上記二つの反応器の反応生成物中のCHP濃度を一層安定して所定の範囲に維持することができる。

【0026】図1では触媒調製槽3、第1反応器1および第2反応器2の出口のライン7、8、14に近赤外線分析計20のプローブ21、22、23を設置して、光ファイバー24、25、26により近赤外線分析計20に接続して、それぞれから得られる試料の800~2500nmの近赤外線領域の吸光度を測定して各成分濃度を定量するように構成されている。近赤外線分析計20により測定された濃度信号aは、制御装置30に入力されるようになっていく。制御装置30は、信号aに基づいてライン5、6に設けられたバルブ31、32に、流量を調節する信号b1、b2を出力するように構成されている。

【0027】CHPの酸開裂工程の第1酸開裂反応器1の反応に影響を与える主な反応条件は、反応温度、滞留時間(反応時間)、触媒濃度(硫酸濃度)、水分濃度、アセトン濃度である。

【0028】反応温度が高ければ、CHPおよびDCPの開裂反応速度および α -メチルスチレンのオリゴマー化速度は速くなるが、 α -メチルスチレンのオリゴマー化反応は、CHP、DCPの開裂反応と比較して温度依存性が小さい。従って、反応温度の制御により、残留CHP量、さらには α -メチルスチレンのオリゴマー化量を制御することができる。反応温度の制御は、それ自体公知の方法、例えばジャケットによる加熱または冷却によって行なうことができるが、第1反応器の反応は沸騰状態で行われているため、触媒調製槽3へのアセトン供給量を変化させて、第1反応器内の反応液の沸点を変える方法、あるいは減圧機の作動または圧力弁の調整等により、反応器内の圧力を変えて沸点を変える方法が好ましい。例えば制御装置30からの信号b2によりバルブ32を開いてアセトン供給量を増やすことにより、反応系内のアセトン濃度が増加し、これにより反応液の沸点が低下するために反応温度が低下する。

【0029】滞留時間(反応時間)が長ければ、残留CHP量は少なくなり、一方 α -メチルスチレンのオリゴマー化量は多くなる。しかしながら、滞留時間(反応時間)はフェノールの生産量および反応器の大きさで予め決められていることが多いので制御の対象にはなりにくい。

【0030】触媒(硫酸)濃度が高ければ、CHPの開裂反応速度および α -メチルスチレンのオリゴマー化速度は速くなる。従って、信号b1によりバルブ31を開閉して触媒濃度を制御することにより、残留CHP量、さらには α -メチルスチレンのオリゴマー化量を制御することができる。触媒濃度の制御は、触媒調製槽3への硫酸供給量により行なうことができる。また、触媒濃度の監視は、触媒調製槽3の触媒溶液を監視することによっても行なうことができる。この方法は、触媒濃度変化に対して素早く対応がとれることから好ましい方法である。

【0031】水分は、過剰に存在すると触媒の活性を下げることになり、残留CHPおよび副生DCPの量が多くなる。従って、水分濃度を監視することにより残留CHPおよび副生DCPの量が一定範囲に収まるように運転制御ができる。例えば水分濃度が過剰になったときは、応急措置として、触媒濃度を増加して触媒活性を維持すると共に、精製系の運転条件を変えて粗アセトンの水分濃度を下げることができる。水分濃度の監視は、直接酸開裂反応器の反応生成物について行うことができるが、触媒調製槽3からのライン7から試料について監視する方法も好ましい。

【0032】アセトンは、CHPの開裂によりフェノールと当量生成すると共に硫酸の希釈剤として第1酸開裂反応器1に供給されるので、第1酸開裂反応器1中の反応液中に高濃度で存在する。さらに、アセトン濃度の制御は、触媒調製槽3への粗アセトンの供給量により行うことができる。温度の制御に関連して上述したように、アセトン濃度の増減により、反応温度を制御することができる。

【0033】第2酸開裂反応器2の反応条件は、実質上反応温度のみが制御可能である。反応温度の制御は、例えば熱交換器9で行うことができる。第2酸開裂反応槽器2の反応反応生成物の触媒含量、水分含量、およびアセトン含量は、第1酸開裂反応器1の反応反応生成物と実質上同じであり、CHPおよびDCPの残留量が異なる。

【0034】以上から明らかなように、第1酸開裂反応器1の反応温度および触媒濃度を所定の範囲となるように制御することにより、該反応器の反応生成物中のCHP濃度を所定の範囲とすることができる。さらに水分濃度を監視することにより、過剰な水分量となったときに、触媒を多く供給して活性を維持し残留CHPおよび副生DCPの増加を防ぐことができる。

【0035】さらに、第2酸開裂反応器2の反応生成物中のCHP濃度は、さらには触媒濃度、水分濃度、およびアセトン濃度は、第1酸開裂反応器1の反応条件と熱交換器9の加熱条件とを組み合わせることにより所定の範囲とすることができる。

【0036】本発明では、前記したように、酸開裂反応器の反応生成物のCHP濃度、DCP濃度、触媒濃度、水分濃度を、800～2500nmの近赤外線領域の吸光度を近赤外線分析計で測定し、吸光度から算出するが、以下その算出方法およびそれを用いた制御方法を説明する。

【0037】近赤外線分析計による、定量分析は以下の原理で行う。近赤外線波長域の吸収スペクトルは、赤外線波長域で起こる分子の基準振動の倍音もしくは結合音に帰属する。また、近赤外線波長域の吸光度と物質の濃度は、ランベルト・ベールの法則により、線形の関係である。そのため、濃度変化に帰属する波長を調べ、その吸光度の変化量から重回帰分析により検量式を作成する。プロセス計として連続分析を行うときは、酸開裂反応器から留出してくる反応生成物の近赤外線スペクトル

を採取し、統計計算により作成した検量式により処理して各成分の定量値を算出する。

【0038】近赤外線スペクトルには、被測定液の各成分の情報が含まれているために、1度の測定で複数成分の定量分析が可能になる。また、1台の分析計に複数のプローブを設置することで、複数箇所での測定が可能になる。そのため、多項目の測定が必要な工程では、設置コストの低減になり、経済的な装置である。

【0039】定量分析を行う手順および、運転管理は以下になる。まず近赤外線分析計の検量式を作成するためのデータ採取を行う。安定した検量式を作成するには、測定する成分の濃度範囲を広く取ることが好ましい。また、近赤外線分析計による分析法は、従来法による分析値に対する相対分析法であるために、基準となる分析値の精度が低いと、検量式の信頼性も大幅に低下する。酸開裂工程の運転管理は、前述の通りCHPおよびDCP濃度、酸触媒濃度、水分濃度であり、一定範囲内で制御できれば反応収率の向上につながり、かつ運転の安定性が得られる。そのため酸開裂反応器中のCHP濃度、DCP濃度、酸触媒濃度、水分濃度をリアルタイムで連続的に測定することが好ましいが、酸触媒濃度、水分濃度に関しては、触媒調製槽3で測定することがさらに好ましい。

【0040】前記したように、CHPの酸開裂反応では、酸触媒は精製系から循環される粗アセトンに希釈して供給される。循環粗アセトンには、0.4～2.5重量%の水分が含まれている。循環粗アセトン中の水分濃度が変動すると、開裂反応液中の水分濃度が変動するため、反応組成が変動し、収率低下を招く恐れがある。そのため、循環粗アセトン中の水分濃度の連続監視による

安定化は、反応収率の向上につながる。近赤外線分析計により、これら成分の濃度測定を行うと、15秒～5分間隔で濃度の管理が行えるので、プロセス変動の影響を抑制できる。また、開裂反応器内で酸触媒濃度、および水分濃度の監視をするよりも、触媒調製槽3で調製された触媒溶液で監視した方が、反応系の変動をより速く検知できる。触媒調製槽中の触媒濃度は通常0.05～1.5重量%、水分濃度は0.4～2.5重量%の範囲で運転される。

【0041】反応生成物中の残留芳香族ハイドロパーオキシドの測定は、開裂反応器内、若しくは反応器出口で測定するのが好ましい。但し、開裂反応熱の除熱をアセトンの蒸発潜熱を利用するときは、反応器出口で測定する方法が好ましい。なぜなら、このプロセスでの反応液は沸騰状態であるため、反応器内で近赤外線スペクトルの測定を行うと、気泡の影響で安定したスペクトルが得られず、測定誤差を生じるためである。また、開裂反応で残留する芳香族ハイドロパーオキシド類濃度は、開裂反応に使用する芳香族ハイドロパーオキシドにより異なるが、例えばCHPを原料とする場合には、1段方式のときで0.1～1重量%、多段反応方式のときの1段目反応液で1～8重量%である。またサイメンハイドロパーオキシドを原料とする場合は、0.2～1.2%となる。反応液中に芳香族ハイドロパーオキシドは、通常数種類存在する。例えば、CHPの開裂反応で残留する芳香族ハイドロパーオキシドは、CHP、DCP等が存在する。そのため測定は、全芳香族ハイドロパーオキシド濃度で表示しても、また個々の芳香族ハイドロパーオキシドで行ってもよい。

【0042】近赤外線分析計で測定を行う際には、各成分濃度に対応した検量式を作成する必要がある。検量式を作成するには、測定試料の濃度が従来法により定量分析されているもののスペクトルデータを採取し、近赤外線スペクトルの吸光度と該分析値で多変量解析を行い検量式を作成する。このときに採取するスペクトルデータは、工程内の実サンプルでなければならない。なぜなら近赤外線スペクトルは、温度、流量等の測定環境の影響を受け、ベースライン、吸収波長が変動するからである。このとき採取するスペクトルデータは30以上、好ましくは100以上である。

【0043】検量式作成用に採取した近赤外線スペクトルは、多変量解析を行う前にスペクトルの前処理をする必要がある。近赤外線スペクトルは、測定サンプルの物理的性質（密度、流量等）の変化によりスペクトルが変動する。安定した測定値を得るには、この影響を排除する必要がある。スペクトルの前処理方法としては、スペクトルのベースラインを同一にする手法もあるが、2次微分を行う方法が好ましい。2次微分によるスペクトル処理の効果として、見かけ上単一に見えるが相互に干渉している複数のピークを分離する効果がある。

【0044】この微分処理したスペクトルは各波長の吸光度と各成分濃度との相関を調べ、相関の高い波長の吸光度を使用して検量式を作成する。検量式の作成手法として、Multiple Linear Regression法（MLR法）、Partial Least Squares法（PLS法）がある。これら統計処理法はそれぞれ特徴があり、測定する試料の特性により使い分けることが好ましい。

【0045】MLR法は、測定する成分の濃度変化に帰属する波長を選定し、そのスペクトルデータを説明変数とする手法である。MLR法は、定量分析を行う上で変動要因となる波長のデータを排除することが可能であるため、濃度変化に帰属する波長が存在する場合、この統計手法を用いることが好ましい。しかし、近赤外線領域のスペクトルは、複数の吸収ピークが重なりあって構成されているため、帰属波長の吸収においても、測定成分以外の吸収ピークが重なりあっている可能性がある。そのため、特定成分の検量式を作成するには、ピークが重複している成分の影響を打ち消すために、重複成分の帰属波長の吸収を使用した補正項が必要になる。以上の方法で作成した検量式は、1ないしは複数の波長のスペクトルデータを説明変数とする式となる。

【0046】PLS法は選定した波長域全てのデータを使用して、検量式を作成する手法である。PLS法では、目的成分と吸収スペクトル変化の相関の高い波長を統計処理により抽出し、そのデータに重み付けを行いながら、検量式に取り込んでいく。そのため、近赤外線波長域のあらゆる情報を検量式に取り込める利点がある。しかし、作成した検量式に、スペクトルのノイズが取り込まれる恐れがあり、その場合測定値のバラツキが大きくなる。また、選定する波長域が広くなることから、検量式には測定成分以外の情報が取り込まれている可能性があり、測定誤差の要因となる。これら影響を抑制するには、大量のスペクトルデータの取り込みが必要になり、そのときのデータは想定される反応条件をすべて網羅しなければならない。

【0047】次に近赤外線分析計を使用した、CHPの酸開裂工程の運転制御方法を示す。尚、CHPの開裂反応を例に示すが、他の芳香族ハイドロパーオキシドに関しても同様の手法で運転管理が可能である。

【0048】近赤外線領域の水分の吸収量は、他の成分と比較して大きいため、アセトン中の硫酸濃度の検量式には、水分濃度の変化に対する補正項が必要である。近赤外線領域での水の吸収は、1400～1600nm、および1800～2000nmの波長域で大きいため、この範囲の吸収量の変化を使用して補正項を作成する。

【0049】触媒溶液の硫酸濃度が変動したときは、循環粗アセトンへの硫酸の供給量を変える。例えば、硫酸濃度が低下したときは硫酸供給量を増やし、一定濃度範囲にコントロールする。また、水分濃度が変動したとき

も硫酸の供給量で調節することが好ましい。水分濃度の変動は、精製系で、アセトンを分離する粗アセトン蒸留塔の運転状態の変化により起こる。そのため、アセトン中の水分濃度が変動したら粗アセトン蒸留塔の運転条件を変えれば元に戻るが、蒸留塔の運転条件の変更は時間がかかるため、水分濃度が変動したときに条件が元に戻るまでに費やす時間が長い。また水分は、酸触媒の活性を低下させるため、水分濃度が増加したとき硫酸濃度を高くすると、反応速度は一定になる。そのため、酸開裂工程反応条件の変更は、循環粗アセトンへの硫酸供給量を変えることが、最も応答性の速い方法である。

【0050】管型反応器（第2酸開裂反応器）2で残留CHP、DCPの開裂反応を行う場合、反応器出口に近赤外線分析計を設置し、CHP、DCP濃度をそれぞれ単独、または合計濃度を測定する。反応器出口のCHP濃度は0.01～0.03重量%、DCP濃度は0.1～0.4重量%の範囲になるとき、フェノールの反応収率が最大になる。工程の変動により、CHP、DCP濃度が最適範囲を超えたときは、熱交換器12により該反応器への供給液（第1酸開裂反応器の反応生成物）の温度を変え、過酸化濃度を一定範囲内に制御する。

【0051】本発明では、近赤外線分析計20で定量された各成分の濃度が入力信号aとして制御装置へ入力され、制御装置において、予め設定された値との差が許容限度を越えた場合、反応条件を変更するよう演算処理され、例えば出力信号b1、および/またはb2によりバルブ31、および/または32の開閉が指示される。これらの一連のフローは、コンピュータを用いた制御装置によって行うことができる。

【0052】

【発明の効果】酸開裂反応の反応生成物の組成変動が少なくなり、反応ロスを抑制でき、その結果フェノール類製造にあたって原料原単位が向上する。

【0053】

【発明の実施の形態】次に実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例により制限されない。

【0054】標準スペクトルの採取

CHP開裂工程の近赤外線分析計による運転制御を行うべく、各成分の検量式作成のための標準サンプルの測定を行った。測定箇所は、触媒溶液の供給ライン7、第1酸開裂反応器1の出口、第2酸開裂反応器2の出口とした。検量式作成のための標準スペクトルは、各測定箇所毎に120サンプルを採取した。これらサンプルの組成は、化学分析およびガスクロマトグラフィーで分析した。標準スペクトルを採取したときの各成分の濃度範囲を表1に示した。

【0055】

【表1】

表1

測定箇所	測定項目	濃度範囲 (%)
供給ライン7	硫酸	0.1 ~ 1.5
	水	1.0 ~ 2.2
第一酸開裂 反応器出口	CHP	0.05 ~ 1.4
	DCP	0.4 ~ 4.5
	硫酸	0.02 ~ 0.3
	水	0.8 ~ 1.5
第二酸開裂 反応器出口	CHP	0.01 ~ 0.05
	DCP	0.05 ~ 0.1

【0056】検量式1の作成例

上記で採取した標準スペクトルから検量式を作成した。検量式を作成するに当たり、スペクトルの前処理として2次微分を行った。近赤外線分析計では、ライン7から触媒溶液の硫酸、水分濃度、および出口ライン8から第1酸開裂反応器1の反応生成物のCHP、DCP濃度を測定した。これら成分の検量式は、MLR法で作成した。硫酸濃度は、1400~1450nmと1900~1950nmの範囲からそれぞれ最適波長を選択し、水分濃度は1850~1950nmの範囲から最適波長を選択して検量式を作成した。第1酸開裂反応器1の反応生成物のCHP濃度は1450~1500nmの範囲から1波長、1600~1950nmの範囲から2波長選択して検量式を作成し、DCP濃度は1600~1900nmの範囲で2波長選択して検量式を作成した。

【0057】検量式2の作成例

上記で採取した標準スペクトルから検量式を作成した。検量式を作成するに当たり、スペクトルの前処理として2次微分を行った。近赤外線分析計での測定項目は、循環粗アセトン中の硫酸、水分濃度、および第1酸開裂反応器1の反応生成物のCHP、DCP濃度の合計量からなる全過酸化濃度とした。検量式は、循環粗アセトン中の硫酸、水分濃度と、第2酸開裂反応器2の出口の全過酸化濃度の検量式は検量式の作成例-1と同様の方法で作成した。過酸化濃度は、1300~2000nmの範囲の全波長を使用したPLS法で検量式を作成した。

【0058】検量式3の作成例

上記で採取した標準スペクトルを基に検量式を作成した。検量式を作成するに当たり、スペクトルの前処理と

して2次微分を行った。近赤外線分析計での測定項目は、第1酸開裂反応器1の反応生成物のCHP、DCP、硫酸、水分濃度とした。このときCHP、DCP濃度の検量式は検量式の作成例-2と同様の手法で作成した。第1酸開裂反応器1の反応生成物中の硫酸濃度は、1300~2000nmの全波長を使用してPLS法で検量式を作成し、水分濃度は1850~1950nmの波長から1波長を選択したMLR法で検量式を作成した。

【0059】比較1

開裂反応プロセスの運転管理として、1段目反応器出口にCHP分析用のタイトレーター、硫酸分析用のタイトレーター、水分分析用のTCD検出器付きのガスクロマトグラフィー計を設置した。CHP分析計はヨードメトリー法、水分はカールフィッシャー法による分析も追加し、測定を行った。

【0060】実施例1

検量式1~3（本発明法）、比較1の方法を用いて、CHP酸開裂反応生成物液の連続測定を行った。第1酸開裂反応器1の反応条件は、反応温度78℃、水分濃度1.0%、硫酸濃度700ppmで行った。この条件から、触媒調製槽への硫酸供給量を半分に減らしたときの、各分析計の変動検知時間を調べた。分析値の変動の検知の基準として、測定値が10%以上変動したときの検知時間を比較した。尚、各分析計の測定間隔は、近赤外線分析計が2分毎、CHP分析計が20分毎、硫酸分析計が15分毎、水分計が10分毎となる。組成変動の検知時間と、そのときの各成分の濃度を表2示す。

【0061】

【表2】

17
表2

18

測定箇所		測定項目	初期濃度 (%)	変動検知 時間(分)	変動検知 の濃度(%)
検量式 1	供給ライン 7	硫酸	0.30	14	0.26
		水分	1.7	変化なし	—
	第一酸開裂 反応器出口	CHP	0.18	26	0.21
		DCP	1.58	30	1.73
検量式 2	供給ライン 7	硫酸	0.30	14	0.26
		水分	1.7	変化なし	—
	第一酸開裂 反応器出口	過酸化物	1.73	30	1.98
検量式 3	第一酸開裂 反応器出口	硫酸	700*	34	620*
		水分	1.06	変化なし	—
		過酸化物	1.76	30	1.98
比較 1	第一酸開裂 反応器出口	硫酸	700*	45	490*
		水分	1.08	変化なし	—
		過酸化物	1.62	60	1.92

* p p m

【0062】表2の結果より、近赤外線分析計による開裂反応の運転監視は、従来型の分析手法と比較して、迅速にプロセスの変動を測定できることが明らかである。

【0063】実施例2

実施例1の方法で工程の変動を検知した後に、硫酸の供*

*給量を元に戻した。このときに、反応が初期状態に戻るまでの時間を調べた。結果を表3に示す。

【0064】

【表3】

表3

	変動検知から初期状態 に戻るまでの時間(分)	運転を変動させて からの積算時間(分)
検量式1	40	54
検量式2	40	54
検量式3	54	88
比較1	70	115

【0065】表3の結果より、近赤外線分析計による開裂反応の運転監視は、従来型の分析手法と比較して、迅速にプロセスの変動を測定できることが明らかである。

【0066】実施例3

前記で採取した標準スペクトルを基に、第2酸開裂反応槽器の反応生成物の過酸化物の検量式を作成した。検量式を作成するに当たり、スペクトルの前処理として2次微分を行った。検量式は、1300~2000nmの範囲の全波長を使用してPLS法で作成した。この検量式を基に、CHP開裂反応生成物の連続測定を行った。プラントの運転は、第1酸開裂反応器の反応温度78℃、水分濃度1.0%、硫酸濃度700ppm、2段目の反

40 応温度100℃で行った。この条件から、触媒調製槽の水分濃度を10重量%増やし、各分析計の変動検知時間を調べた。分析値の変動の検知の基準として、測定値が10%以上変動したときの検知時間を比較した。尚、各分析計の測定間隔は、2分毎とした。

【0067】比較例1

酸開裂工程の運転管理として、第2酸開裂反応器出口(B)に過酸化物分析用のタイトレーターを設置した。過酸化物の分析はヨードメトリー法で行った。このとき実施例3と同じ方法でプラントの運転条件を変化させて、そのときの過酸化物の変動を測定した。尚、タイトレーターでの測定間隔は、20分毎である。

【0068】

【表4】

表4

	変動検知時間(分)
実施例3	44
比較例1	60

【0069】実施例4

実施例3、比較例1の方法でプロセスの変動を検知した後に、反応温度を上げて過酸化物濃度を初期状態に戻した。このときの経過時間を調べた。結果を表3に示す。

【0070】

【表5】

表5

	変動検知から初期状態に戻るまでの時間(分)
実施例3	14
比較例1	20

【0071】表4、5の結果より、近赤外線分析計によ

る開裂反応の運転監視は、従来型の分析手法と比較して、迅速にプロセスの変動を測定できることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法の一態様の概略を示すフローシートである。

【符号の説明】

- 1 第1酸開裂反応器
- 2 第2酸開裂反応器
- 3 触媒調製槽
- 4～8、11、13～16 ライン
- 9、12 熱交換器
- 10 精製系
- 20 近赤外線分析計
- 21～23 プロープ
- 24～26 光ファイバー
- 30 制御装置
- 31、32 バルブ
- a 近赤外線分析計から制御装置への入力信号
- b1、b2 制御装置からの出力信号

【図1】

